ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 SEPTEMBRE 1940.

PRÉSIDENCE DE M. HYACINTHE VINCENT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage des carbures aromatiques par extraction au sulfate de méthyle.* Note de M. **PAUL PASCAL** et de Mlle **MARIE-LOUISE QUINET**.

Parmi les procédés de dosage rapide des dérivés aromatiques dans les mélanges de carbures, on a parfois utilisé leur extraction à l'aide du sulfate diméthylique, comme l'a préconisé Valenta ([1]). Ce mode opératoire a déjà été critiqué, d'un point de vue purement technique, en particulier par Graefe ([2]) et Heilingötter ([3]), mais il est évident *a priori* que tous les procédés d'analyse par extraction sont exposés à une objection de principe : il n'existe pas de coefficient de partage rigoureusement nul ou infini, surtout quand la substance passée dans le liquide d'extraction est très facilement miscible aux autres constituants. Elle entraîne alors ceux-ci avec elle et les résultats sont faussés.

Pour préciser comment la structure des carbures gras ou aromatiques pouvait intervenir dans cet entraînement, nous avons étudié les conditions de démixtion à $17° \pm 1°$, dans certains mélanges synthétiques de carbures purifiés spécialement, comme le sulfate de méthyle. Les phases en équilibre ont été analysées, soit par voie pondérale en ce qui concerne le sulfate de méthyle, soit par la mesure des indices de réfraction et des densités pour les carbures restants. Pour nous rapprocher des conditions analytiques

---

([1]) *Chemicher Zeitung*, 30, 1906, p. 266.
([2]) *Chemische Umschau*, 14, 1907, p. 112.
([3]) *Chemicher Zeitung*, 52, 1928, p. 437.

courantes, des volumes égaux de sulfate et de carbures ont été enfin agités jusqu'à l'équilibre et la perte de volume de la couche légère a été déterminée. Ces derniers essais ont été étendus à de très nombreux mélanges, binaires, ternaires et quaternaires, de carbures gras et aromatiques.

En prenant pour variables les pourcentages pondéraux, on peut alors tracer les diagrammes ternaires de démixtion. La figure 1 représente ceux

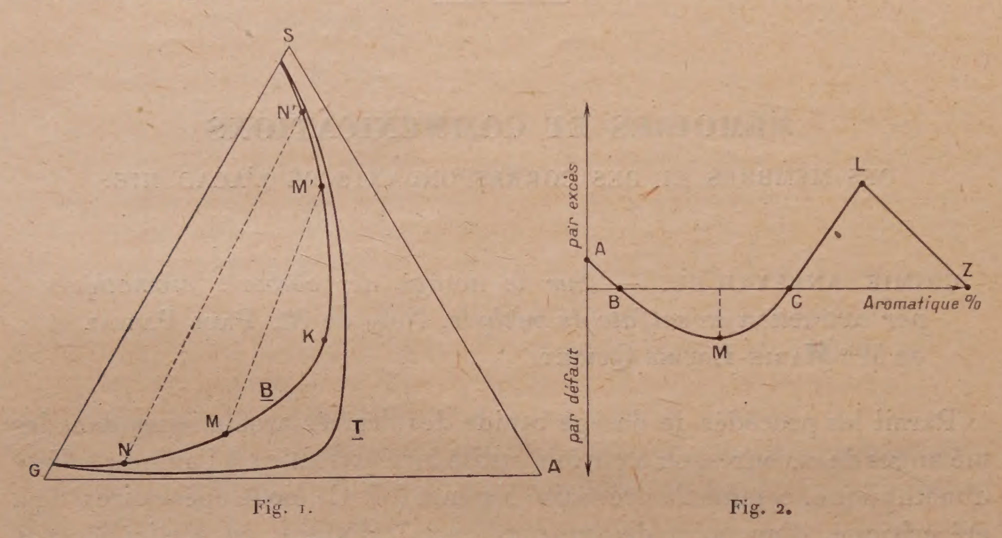


Fig. 1. Fig. 2.

que fournissent les mélanges de l'heptane avec le benzène et le toluène au contact du sulfate de méthyle. S représente le sulfate, G le carbure gras, A le carbure aromatique; l'initiale B ou T désigne la courbe limite des états hétérogènes suivant le carbure aromatique utilisé. La courbe relative au benzène a été précisée par le tracé de deux lignes de points conjugués MM' et NN' et par le point critique K. Ces courbes s'écartent notablement des côtés SA et GA; ainsi, l'extraction par le sulfate de méthyle ne se borne pas au carbure aromatique et une partie de celui-ci reste avec le carbure gras dans la couche légère, où passe d'ailleurs du sulfate de méthyle.

Des procédés graphiques classiques permettent de déterminer les teneurs limites en aromatiques au delà desquelles le sulfate de méthyle est miscible en toutes proportions aux mélanges de carbures (71 % pour le benzène et 76 % pour le toluène) ou encore les teneurs limites au delà desquelles la méthode usuelle d'analyse au sulfate de méthyle donne toujours 100 % d'aromatiques (67,5 % pour le benzène et 71,5 % pour le toluène).

Dans l'hypothèse où les mélanges de liquides ne donnent lieu ni à concentration, ni à dilatation (hypothèse assez bien vérifiée) on peut tracer les mêmes graphiques en prenant des coordonnées volumétriques; les courbes ne diffèrent pas beaucoup des précédentes, mais, par suite de la forte densité du sulfate, les lignes de points conjugués sont rabattues dans la direction de la base GA du triangle.

Nous avons enfin déterminé l'erreur absolue, en plus ou en moins, introduite dans la détermination du pourcentage d'aromatiques, quand on opère l'extraction à l'aide d'un volume de sulfate égal au volume du liquide hydrocarboné (méthode de Valenta).

En prenant pour abscisse le taux réel d'aromatiques, pour ordonnée l'erreur en plus ou en moins, on obtient toujours une courbe du type 2. Au delà de L (abscisse et ordonnée complémentaires à 100) la miscibilité dans le sulfate devient complète; l'erreur varie alors linéairement jusqu'à devenir nulle quand le mélange est purement aromatique.

Pour achever de préciser quelques cas particuliers, nous accentuerons p, h et v les points caractéristiques relatifs aux mélanges contenant du pentane, de l'heptane ou de l'huile de vaseline (poids moléculaire moyen : 340). Les points M correspondant au minimum sont accompagnés en dessous, entre parenthèses, de la valeur correspondante de l'erreur, ici par défaut.

Les points à l'origine A_p, A_h, A_v ont respectivement pour ordonnée 8—3, 8—0, les autres sont définis dans le tableau suivant :

Aromatique du mélange	B_p.	B_h.	B_v.	M_p.	M_h.	M_v.	C_p.	C_h.	C_v.	L_p.	L_h.	L_v.
Benzène	28	35	0	35 (−1,6)	35 (0)	60 (−8)	39	35	83	58	67,5	92
Toluène	12	7	0	20 (−3)	43 (−11)	63 (−20,5)	30	61	90	61,5	72	94
Éthylbenzène	–	4	–	–	43 (−16)	–	–	66	–	–	76,5	–
Triméthylbenzène 1-3-5	5	3	0	54 (−30)	65 (−31)	72 (−35)	78	83	94,5	82	86	95,5
Triméthylbenzène 1-2-4	10	4	0	67 (−32)	73 (−30,5)	70 (−43)	85	93,5	100	88	94	100

L'ensemble de toutes nos déterminations permet d'énoncer les règles générales suivantes :

Le dosage des aromatiques par le sulfate de méthyle aboutit généralement à une sous-estimation, atteignant parfois 50 % de la concentration à apprécier. Dans les mélanges très aromatiques, cependant, on obtient

au contraire un résultat par excès, mais conduisant alors à une erreur relative plus faible.

L'erreur par défaut sur les aromatiques croît toujours quand augmente le nombre de chaînes latérales; son domaine s'étend alors aux fortes concentrations aromatiques. La longueur des chaînes a le même effet que leur nombre; l'isomérie intervient nettement également (voir le tableau). Dans les mélanges d'aromatiques, on observe une grossière additivité des actions individuelles.

L'influence de la nature des carbures paraffiniques se fait sentir également de façon régulière. L'accroissement du poids moléculaire, corrélatif d'une diminution rapide de solubilité dans le sulfate de méthyle, a pour effet d'accroître la valeur et surtout l'étendue de l'erreur par défaut sur les aromatiques. En mélange, les carbures gras présentent des qualités moyennes, mais plus rapprochées de celles des carbures les plus lourds.

Les premiers essais exécutés sur les binaires d'aromatiques et de cyclo-paraffiniques, ont montré que ces derniers ont surtout pour effet d'accroître le domaine des erreurs par excès; mais, en association ternaire avec les paraffines, ils n'apportent pas de perturbation profonde tant que leur proportion ne dépasse pas 40 %.

Pour les produits industriels courants, contenant moins de 60 à 70 % d'aromatiques, on risque toujours de sous-estimer la proportion de ces derniers, quand on cherche à les doser par le sulfate de méthyle. C'est pour les liquides très aromatiques seulement, ou pour les mélanges très pauvres, que le sens de l'erreur est inversé.

Des détails plus techniques seront donnés dans une autre publication.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Nouvelle réaction très sensible de l'eau oxygénée.* Note de M. **Georges Denigès**.

Schœnbein a constaté, il y a 80 ans [1], qu'un mélange de ferricyanure de potassium et d'un sel ferrique, additionné d'eau oxygénée, donnait un précipité de bleu de Prusse.

Cette assertion était incompatible avec la théorie de la réaction qu'en donnait son auteur et suivant laquelle H^2O^2 réduisait d'abord le sel ferrique en sel ferreux agissant, dès sa formation, sur le ferricyanure car,

---

[1] *Journ. f. prakt. Chemie*, 79, 1860, p. 67.

dans ce cas, c'est du ferricyanure ferreux (sel de Turnbull) et non du ferrocyanure ferrique (bleu de Prusse) qui devrait se former : or l'analyse prouve que c'est bien ce dernier produit qu'on obtient.

En réalité, c'est le ferricyanure qui est transformé, par H^2O^2, en ferrocyanure et celui-ci agit aussitôt sur le persel de fer.

C. Weltzien (²), qui fit le premier ces justes observations, montrait d'ailleurs, en opposition avec les idées de Schœnbein, que les sels ferreux sont, au contraire, oxydés par H^2O^2 qui n'attaque pas les sels ferriques.

De plus, comme l'a fait remarquer de Koninck (*loc. cit.*), beaucoup d'autres substances que H^2O^2 produisent, sur les mélanges d'ion ferricyanhydrique et de ferricum, la même réaction (³).

Celle-ci n'est donc nullement spécifique et, en outre, elle n'échappe pas à cette grave objection, soulevée par les recherches de Brodei (⁴), que si, en liqueur alcaline, le ferricyanure est réduit par H^2O^2 en ferrocyanure, une réaction inverse transforme, en milieu acide, le ferrocyanure en ferricyanure.

Il y a donc là des questions d'équilibre, autour de la neutralité, qui interviennent, peuvent troubler la réaction et, aux limites, en rendre parfois douteux les résultats. Au contraire, en milieu alcalinisé, même par l'ammoniaque, la transformation du ferricyanure en ferrocyanure s'accomplit avec une entière régularité.

Tirant parti de ce dernier fait, et aussi de la quasi-insolubilité du ferrocyanure d'argent en milieu ammoniacal où le ferricyanure du même métal est complètement soluble, j'ai réalisé un réactif, d'un emploi très facile, pour déceler d'une manière certaine les moindres traces d'eau oxygénée. Ce réactif est ainsi préparé :

Mettre, dans un petit verre à expérience, V ou VI gouttes d'une solution de nitrate d'argent, à environ 3 %.

Ajouter 2^{cm^3} d'ammoniaque renfermant approximativement 120^g de NH^3, par litre, c'est-à-dire sensiblement 7 fois normale (ou ramenée à ce titre) et agiter. Ajouter,

---

(²) *Bulletin Soc. chim. de Paris*, 5, 1866, p. 268.

(³) Schœnbein a donné la valeur 1/50000ᵉ de H^2O^2 comme la limite de sensibilité de cette réaction. Cette indication manque tout à fait de précision, car on ne sait à quelle unité se rapporte cette fraction. L.-L. de Koninck, dans son *Traité de Chimie analytique minérale*, 3ᵉ édition, 4, p. 46, Liége, 1918, la calcule de telle sorte qu'elle correspondrait à $0^{mg},02$ de H^2O^2, par litre. L'expérience m'a prouvé qu'elle est environ 10 fois plus forte et ne peut guère s'abaisser au-dessous de $0^{mg},2$, par litre.

(⁴) *J. Chem. Soc.*, 2ᵉ série, **1**, 1863, p. 316.

en agitant, 2 gouttes d'une solution à 6 % de ferricyanure de potassium, puis mélanger.

On obtient, de la sorte, un liquide jaune pouvant se conserver plusieurs heures, sans altération.

Pour l'usage, deux cas peuvent se présenter : ou bien l'on veut, immédiatement, identifier une eau oxygénée commerciale, d'un titre compris entre 1 et 20 volumes ou plus, ou bien déceler des traces de ce composé.

Dans le premier cas, on mettra partie ou totalité du réactif dans un tube à essai et on lui ajoutera I ou II gouttes du produit à caractériser, on mélangera rapidement et on laissera reposer : bientôt ([5]) apparaîtra un trouble suivi d'un précipité blanc de ferrocyanure d'argent se présentant au microcospe, à un fort grossissement, sous l'aspect de petits rhombes ou de prismes pyramidaux allongés. Suivant la règle, ces cristaux sont d'autant plus volumineux que le dépôt s'est effectué plus lentement.

Pour des concentrations moindres (descendant de 1 vol. à 0, 1 vol., par exemple) on porterait de I à X le nombre de gouttes du liquide à essayer.

Enfin, s'il s'agissait de très grandes dilutions, à 5^{cm^3} du liquide d'essai, on ajouterait III gouttes du réactif et l'on attendrait quelques minutes. Avec une solution de H^2O^2 à 1^{mg} par litre, on obtient un louche des plus nets au bout de 5 minutes. Après 10 minutes de contact, un louche est encore très apparent avec une solution à $0^{mg},2$, par litre, soit $0^{mg},001$ dans la prise d'essai.

Au bout du même temps, en versant une douzaine de gouttes de réactif dans 20^{cm^3} de la solution à essayer et examinant le mélange sous une épaisseur de 10 à 12^{cm}, un louche très appréciable est obtenu avec $0^{mg},1$ de H^2O^2, par litre.

Au voisinage de ces limites extrêmes, il est bon de comparer l'essai, sous même épaisseur ou incidence et au bout du même temps, avec un témoin préparé avec autant d'eau distillée et de réactif.

Ces conditions remplies, on pourra effectuer, par néphélémétrie, de très bons dosages de traces les plus minimes d'eau oxygénée.

Pour les quantités plus importantes de ce produit, on pourrait procéder par cyanimétrie en titrant, par reste, l'argent non insolubilisé du réactif qu'on préparerait, alors, avec une solution titrée de NO^3Ag et en tenant

---

([5]) Comme toutes les réactions en deux étapes, celle-ci n'est jamais instantanée.

compte de la réaction

$$2\,FeCy^6K^3 + 2\,NH^4OH + 8\,NO^3Ag + H^2O^2$$
$$\rightarrow\ 2\,FeCy^6Ag^4 + 6\,NO^3K + 2\,NO^3NH^4 + 2\,H^2O + O^2,$$

d'après laquelle la décomposition d'une molécule d'eau oxygénée entraîne celle de 8 molécules de nitrate d'argent, de telle sorte que 1^{cm^3} de nitrate d'argent déci-normal (insolubilisé à l'état de ferrocyanure d'argent) correspond à $0^{mg},425$ d'eau oxygénée. Il va sans dire que, pour la recherche ou le dosage de ce composé, dans des liquides précipitant par l'ammoniaque, il est indispensable, avant l'essai, de les additionner de cet alcali, jusqu'à cessation de précipité qu'on éliminera par filtration.

Les persulfates sont sans action sur le réactif ferricyanuré argentique. Il n'en est pas de même, on le conçoit aisément, de toute substance, dont les perborates et les percarbonates sont les types, qui, au contact de l'eau, libère plus ou moins facilement de l'eau oxygénée et agit évidemment comme ce composé sur tous ses réactifs, quels qu'ils soient.

CORRESPONDANCE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une classe d'équations fonctionnelles.* Note [1] de M. M. GHERMANESCU, présentée par M. Paul Montel.

1. Considérons l'équation fonctionnelle

$$E[\varphi] = \sum_{i=1}^{n} A_i\,\varphi(x_i, x_{i+1}, \ldots, x_n, x_1, x_2, \ldots, x_{i-1}) = 0, \tag{1}$$

ou, plus simplement, $\sum A_i\varphi_i = 0$, avec A_i constant et

$$\varphi_i = \varphi(x_i, x_{i+1}, \ldots, x_n, x_1, x_2, \ldots, x_{i-1}). \tag{2}$$

A l'étude de (1) rattachons celle de l'équation *caractéristique* correspondante (M. Ghermanescu, *Acta mathematica*, 62, 1934, p. 239-287.

---

[1] Séance du 6 mai 1940.

Voir aussi S. Bochner, *ibidem*, 51. Dans ces travaux x est remplacé par e^t).

$$(3)\qquad E(x) = A_1 + A_2 x + \ldots + A_n x^{n-1} = 0.$$

Nous avons obtenu le résultat général suivant :

THÉORÈME. — *L'équation fonctionnelle*

$$(1)\qquad E[\varphi] = \sum_{i=1}^{n} A_i \varphi(x_i, x_{i+1}, \ldots, x_n, x_1, x_2, \ldots, x_{i-1}) = 0,$$

dans laquelle deux au moins des constantes A_i, *réelles ou non, sont différentes de zéro, admet des solutions non identiquement nulles lorsque, parmi les racines de l'équation caractéristique*

$$(2)\qquad E(x) = A_1 + A_1 x + \ldots + A_n x^{n-1} = 0,$$

se trouve au moins une racine de $1 - x^n = 0$.

En posant $1 - x^n = D(x) F(x)$, *où* $D(x)$ *est le plus grand commun diviseur des polynomes* $E(x)$, $1 - x^n$, *la solution générale de l'équation fonctionnelle* (1) *est donnée par*

$$(3)\qquad \varphi = F[u],$$

u étant une fonction arbitraire.

2. CAS PARTICULIERS. — *a. L'équation fonctionnelle*

$$(a)\qquad \varphi_1 = \alpha \varphi_{k+1}$$

admet la solution générale

$$(a')\qquad \varphi(x_1, x_2, \ldots, x_n) = u_1 + \alpha^r u_{r+1} + \alpha^{2r} u_{2r+1} + \ldots + \alpha^{(p-1)r} u_{(p-1)r+1},$$

dans laquelle u est une fonction arbitraire, α, *une racine de* $1 - x^k = 0$, *r le plus grand commun diviseur des nombres n et k, avec* $n = rp$.

b. L'équation fonctionnelle

$$(b)\qquad \varphi_1 + \varphi_2 + \ldots + \varphi_n = 0$$

admet la solution générale

$$(b')\qquad \varphi(x_1, x_2, \ldots, x_n) = u(x_1, x_2, \ldots, x_n) - u(x_2, x_3, \ldots, x_n, x_1),$$

u étant arbitraire.

c. L'équation fonctionnelle

$$(c)\qquad E[\varphi] = f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$$

admet une solution unique lorsque $E(x)$ *est premier avec* $1 - x^n$, *obtenue en*

résolvant le système linéaire

$$E[\varphi_k] = f_k (k = 1, 2, \ldots, n),$$

à l'aide de la règle de Cramer.

Lorsque $E(x)$ *et* $1 - x^n$ *ont un plus grand commun diviseur* $D(x)$, f *doit être solution de*

$$F[f] = 0,$$

donc $f = D[u]$ *et, en posant* $E(x) = D(x) D'(x)$, *on est conduit à l'équation*

$$D'[\varphi] = u + F[v],$$

v *étant arbitraire, qui est de la même forme que* (c), *avec* $D'(x)$ *premier avec* $1 - x^n$.

Lorsque A_i sont des fonctions, la résolution des équations fonctionnelles (1) et (c) correspondantes se fait d'une manière analogue que nous exposerons à une autre occasion.

Signalons que, dans le cas $n = 3$, les solutions des équations considérées dans cette Note jouissent de certaines propriétés de symétrie que nous avons déjà exposées dans un autre travail [*Bulletin de la Soc. Math. de France*, 1940 (sous presse)].

PHYSIQUE. — *Sur la loi de variation du pouvoir fluorescent des solutions.* Note [1] de M. AUGUSTIN BOUTARIC.

1. Dans l'étude de la fluorescence des solutions, Jean Perrin [2] a introduit la notion féconde de pouvoir fluorescent. Le pouvoir fluorescent rapporté à l'unité de masse de la substance dissoute est une fonction décroissante de la concentration qui, d'après Francis Perrin [3], peut se traduire par une relation de la forme

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kc},$$

Φ_0 désignant le pouvoir fluorescent limite relatif à une solution infiniment diluée, dans laquelle une molécule fluorescente activée est suffisamment éloignée de toute autre molécule de la substance fluorescente pour n'éprouver aucune désactivation par induction moléculaire; k représente le coefficient exponentiel d'affaiblissement du pouvoir fluorescent en

---

(1) Séance du 9 septembre 1940.

(2) *Comptes rendus*, 1923, **177**, p. 469.

(3) *Annales de physique*, 1929, 10e série, **12**, p. 169.

fonction de la concentration. On peut donner de la loi énoncée par Francis Perrin une justification cinétique extrêmement simple susceptible d'être étendue à l'interprétation de l'influence exercée sur le pouvoir fluorescent par les substances inhibitrices incolores ou colorées prises sous des concentrations variables.

2. Le pouvoir fluorescent rapporté à l'unité de masse doit, d'après la théorie générale de la fluorescence développée par Jean et Francis Perrin, être proportionnel au nombre x des molécules ou des ions activés qui, dans l'unité de temps, se désactivent avec émission de lumière. Pour une intensité déterminée du faisceau excitateur, ce nombre x est seulement fonction de la concentration c des molécules ou des ions de la substance fluorescente dans la solution envisagée. Si, par diminution du volume de la solution contenant l'unité de masse de la substance fluorescente, cette concentration augmente de dc, le nombre de chocs désactivants (chocs de deuxième espèce), augmentera d'une quantité proportionnelle au produit $x\,dc$ et le nombre des molécules ou des ions activés qui sont susceptibles de se désactiver dans l'unité de temps avec émission de lumière éprouvera une variation

$$dx = -kx\,dc,$$

le coefficient de proportionnalité k dépendant de la viscosité du milieu, qui ralentit le mouvement des molécules, ainsi que de la constante diélectrique, dont l'influence peut se faire sentir sur la valeur des forces de répulsion d'origine électrique susceptibles de s'exercer entre les ions de la substance fluorescente.

L'intégration de la relation précédente fournit

$$x = x_0 e^{-kc},$$

x_0 désignant le nombre des molécules ou des ions excités qui, par unité de temps, se désactiveraient avec émission de lumière dans une solution infiniment diluée contenant l'unité de masse de la substance fluorescente.

Le pouvoir fluorescent rapporté à l'unité de masse étant proportionnel à x, on aura de même

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kc}.$$

3. Un mode de raisonnement analogue peut être appliqué à l'étude de la désactivation produite par les molécules d'un inhibiteur coloré ou incolore qui, pour être efficaces, doivent parvenir suffisamment près des molécules fluorescentes excitées. En désignant par s la concentration d'un

tel inhibiteur, on aura

$$dx = -hx\,ds,$$

ce qui fournit par intégration

$$x = x_1 e^{-hs},$$

x_1 désignant le nombre des molécules fluorescentes susceptibles de se désactiver par unité de temps avec émission de lumière en l'absence de tout inhibiteur. Comme l'on a

$$x_1 = x_0 e^{-kc},$$

on obtient finalement

$$x = x_0 e^{-kc} e^{-hs}.$$

L'expression du pouvoir fluorescent rapporté à l'unité de masse de la substance fluorescente est ainsi

$$\Phi = \Phi_0 e^{-(kc+hs)}.$$

Les déterminations faites par Jean Bouchard ([4]) ainsi que les recherches encore inédites de Madeleine Roy montrent effectivement que le pouvoir fluorescent varie exponentiellement en fonction de la concentration de l'inhibiteur utilisé.

OPTIQUE. — *Étude de la fluorescence résultante de quelques mélanges de corps fluorescents*. Note de Mme **Marguerite Héros**, présentée par M. Aimé Cotton.

Si l'on mélange plusieurs corps fluorescents dans un même solvant et dans la même cuve, la fluorescence résultante n'est pas la somme des fluorescences de chacun d'eux ; non seulement chacun d'eux intervient pour affaiblir la lumière excitatrice, mais les deux fluorogènes peuvent influer l'un sur l'autre.

Pour mesurer l'intensité de fluorescence de ces mélanges, j'ai utilisé un dispositif constitué de la façon suivante : la source excitatrice est un arc au mercure horizontal de grand éclat, type Bruhat. Un monochromateur en quartz composé de deux prismes de 30° et de deux lentilles de grande distance focale permet d'exciter les fluorescences par des radiations monochromatiques. Un système de deux cuves placé devant l'une des fentes du monochromateur donne le moyen d'exposer alternativement aux rayons excitateurs, une solution témoin de fluorescéine et la solution à étu-

([4]) *Thèse*, Paris, série A, n° 1583, 1935.

dier. La lumière de fluorescence et une partie de la lumière excitatrice passant à travers chacune des solutions sont captées par une cellule photoélectrique au potassium; celle-ci est précédée d'une lentille ayant à son foyer la source monochromatique et la petite tache fluorescente qu'elle produit dans le voisinage; de la sorte, la cathode reçoit sur sa surface des rayons à peu près normaux. La lumière de fluorescence étant parfois trop faible pour être décelée par la cellule quand elle est seule, j'ai opéré de la façon suivante : j'ai mesuré d'abord sans employer d'écran, l'ensemble de cette lumière et de la lumière excitatrice; puis, utilisant un écran absorbant la lumière de fluorescence et transparent pour la lumière excitatrice, j'ai mesuré la lumière excitatrice seule : j'ai pu ainsi déterminer par différence les intensités de fluorescence. Toutes les mesures ont été faites en amplifiant, avec une ou deux lampes, les courants de la cellule.

1° Le mélange de solvants pouvant conduire à la formation de plusieurs sortes de molécules, j'ai tout d'abord étudié séparément les fluorescences des corps purs à étudier (uranine, éosine, érythrosine) dans un même solvant : alcool 1/3, eau 2/3 et soude en petite quantité. Pour chaque corps, les variations des intensités de fluorescence avec les concentrations ont été déterminées, le pH restant ainsi le même pour chacune d'elles; les fluorescences ont été excitées successivement par les raies 3654, 4046 et 4358 Å. Il était alors facile de voir si la constante K de la loi de l'optimum de fluorescence $I = I_0 C e^{-KC}$ était susceptible de varier dans ces conditions. Or j'ai trouvé que K varie légèrement, et sa variation avec la concentration C est représentée par la courbe obtenue en faisant la somme des ordonnées des deux hyperboles.

Bouchard [1] a montré que, dans le cas d'un mélange d'un corps fluorescent et d'un inhibiteur, la loi de l'optimum de fluorescence est encore valable à condition de remplacer KC par $hs + kc$ (s concentration de l'inhibiteur et c concentration du corps fluorescent). Or, si l'on pose

$$KC = hs + kc, \qquad \text{avec} \qquad C = s + c,$$

on peut écrire

$$K = \frac{k}{1 + \left(\frac{s}{c}\right)} + \frac{h}{1 + \left(\frac{1}{\frac{s}{c}}\right)},$$

K varie donc également avec s/c suivant une somme d'hyperboles. Nous

[1] *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 485 et 1317.

retrouvons donc une loi de variation analogue à celle constatée par Bouchard. J'ai été conduite à l'interpréter en tenant compte de ce que le solvant lui-même est formé d'un mélange et peut donner lieu à la formation de deux sortes de molécules.

2° Ensuite j'ai étudié les mélanges uranine-éosine, uranine-érythrosine dans le même solvant : la concentration de l'un des corps du mélange variant en sens inverse de celle de l'autre. Pour chaque raie excitatrice et pour chaque mélange dans un même solvant, j'ai trouvé que l'intensité de la fluorescence du mélange diffère sensiblement de la somme des intensités de fluorescence de chacun des corps pris dans les mêmes conditions (même solvant et même pH) : il faut introduire un terme correctif auquel on peut donner, suivant la radiation excitatrice, l'une ou l'autre des formes

$$y = A\alpha e^{-\alpha C} + B\beta e^{-\beta C} \qquad \text{ou} \qquad y = A e^{-\lambda C} \cos(\omega C - \varphi).$$

Je publierai ailleurs les courbes elles-mêmes obtenues expérimentalement.

OPTIQUE. — *Orientation des molécules à longue chaîne par des radiations infrarouges.* Note de MM. **Jean Lecomte** et **Clément Duval**, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous donnons dans cette Note un certain nombre de faits qualitatifs relatifs à un phénomène nouveau, produit lorsque des radiations du proche infrarouge irradient des écrans bien choisis.

Le support est constitué par une lame d'acétylcellulose ou de celluloïd sur laquelle on coule une mince couche de gélatine, ou mieux par un film spécial pour radiologie débarrassé de ses sels d'argent par immersion dans le thiosulfate de sodium. Le film gélatiné est plongé pendant 10 minutes dans une solution aqueuse saturée de sulfate de cuivre, puis, après rinçage soigné, dans une solution aqueuse d'hématoxyline à 10g par litre pendant une heure et enfin, de nouveau pendant 10 minutes, dans la solution initiale de sulfate de cuivre. On réalise ainsi un écran qui ne laisse passer dans la partie visible qu'une faible portion de lumière violette. Initialement, sa transparence dans l'infrarouge proche est élevée.

Le dispositif d'observation est le spectromètre enregistreur imaginé par l'un de nous [1] et convenablement modifié afin d'obtenir pour une longueur d'onde fixe les déviations du spot du galvanomètre et, par suite, les

---

[1] J. Lecomte, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1011.

transmissions relatives sur un support fixe placé à plusieurs mètres de l'appareil.

Suivant le domaine exploré, la source de lumière est tantôt une lampe Nernst, tantôt une lampe à ampoule de verre et de grand éclat, du type *phare code*.

L'écran sensible, à base d'hématoxyline, est placé perpendiculairement au faisceau incident, soit avant le système dispersif, et il reçoit alors le rayonnement global de la source, soit entre le prisme et la pile de Moll, et reçoit alors un rayonnement monochromatique.

Aussitôt après l'irradiation, *la transparence de l'écran diminue*. Le phénomène est sensible surtout pendant les deux premières minutes et il se ralentit beaucoup après un quart d'heure de pose.

Dans le Tableau suivant, qui résume l'une de nos séries de mesures, les nombres de la seconde ligne donnent les transmissions initiales en fonction des longueurs d'onde exprimées en microns; les nombres de la troisième ligne donnent les transmissions correspondantes au bout d'un quart d'heure d'exposition :

0,9	1,0	1,17	1,3	1,5	1,7	1,9	2,1	2.3 microns.
60	80	80	78	72	69	67	63	48 %
40	58	62	68	50	48	48	40	36 %

Le phénomène a pu être suivi jusqu'à 8,2 microns.

Sur un cylindre tournant faisant un tour en un quart d'heure et dont l'axe est parallèle aux déplacements du spot du galvanomètre, nous avons enregistré pour chacune des longueurs d'onde précitées, la variation d'opacité sur des écrans divers; la courbe inscrite a toujours à peu près la même forme et se rapproche beaucoup d'une exponentielle.

Lorsqu'un écran qui a subi l'irradiation et, par suite, dont la transparence a baissé, est abandonné pendant 24 heures dans l'obscurité, *il reprend sa transparence* initiale et subit l'altération signalée indéfiniment. Ce fait exclut déjà une interprétation chimique du phénomène. On aurait pu admettre en effet que l'hématoxyline s'oxyde en hématéine, mais l'écran ne change pas de couleur et, lorsqu'on prépare un support à base de sulfate de cuivre et d'hématéine, on constate qu'il subit aussi le phénomène, mais avec des transparences initiale et finale différentes, pour une même longueur d'onde, de celles fournies ci-dessus. Le phénomène a d'ailleurs lieu lorsque l'écran à hématoxyline est fortement emprisonné à l'abri de l'air entre deux lames de sel gemme.

Il s'agit bien d'un *effet d'infrarouge*, car il a lieu si l'on absorbe, dans le rayonnement incident, les radiations visibles par un verre au manganèse

ou par trois feuilles de cellophane bleu noir. Il semble se produire exclusivement dans le cas des écrans préparés avec des corps contenant le noyau flavonol, plus spécialement les tri et tétrahydroxyflavonols; ainsi, nous l'avons observé dans des préparations à base de sels minéraux (cuivre, chrome, fer, étain etc.) et de brasiline, de brasiléine, de morine etc. L'effet n'est pas modifié lorsque l'écran est irradié préalablement par des rayons ultraviolets (longueur d'onde 3660 Å du mercure), lorsqu'il est préparé dans l'obscurité complète ou bien lorsqu'il est chauffé, par exemple à 50°. Par contre il n'a pas lieu lorsque le colorant est déposé sur gélatine seule, sur verre et gélatine, sur cellophane ou celluloïd ou acétylcellulose pris isolément. Il faut nécessairement réaliser le système acétylcellulose-gélatine-colorant, ce qui laisse supposer que les radiations infrarouges agissent sur le complexe interne de cuivre (ou de chrome, d'étain etc.) avec le flavonol lequel doit être combiné à son tour à la liaison peptidique de la gélatine et aux groupements OH de la cellulose, donnant ainsi des molécules à longue chaîne dont nous n'avons aucune idée. En l'absence de radiations, ces molécules doivent être alignées régulièrement, leur plus grande dimension étant dans le sens du support. Sous l'action des rayons infrarouges, ces mêmes molécules s'orientent de façon à rendre leur plus grande dimension parallèle au flux incident produisant ainsi une opacité partielle, peut-être de la même façon que les feuilles de certains végétaux qui s'orientent suivant la position du soleil ou l'intensité de son rayonnement.

CÉRAMIQUE. — *Sur l'accord des pâtes et des couvertes céramiques en fonction de leurs structures respectives.* Note de M. **René Lecuir**.

Les travaux de Seger (1), Le Chatelier (2), M. Damour (3) et M. Coupeau (4) ont établi que l'accord des coefficients de dilatation d'une pâte et d'une couverte pendant le refroidissement est une condition suffisante pour assurer leur accord ultérieur; la mesure des coefficients de dilatation d'une pâte et d'une couverte données permet de prévoir les chances d'accord de ces deux constituants, mais ne permet pas, naturellement, de déterminer quelle modification de la composition de l'un ou de l'autre est susceptible d'assurer les conditions de cet accord, lorsque celles-ci ne sont pas primitivement réalisées.

(1) *Thon-Industriezeitung*, 1882.
(2) *Comptes Rendus*, **111**, 1890, p. 123; *Bul. Soc. Encour.*, **4**, **10**, 1895, p. 181.
(3) *Bul. Soc. Encour.*, **5**, **2**, 1897, p. 191.
(4) *Bul. Soc. Encour.*, **5**, **3**, 1898, p. 1274.

Les défauts qui résultent d'un accord imparfait des pâtes et des couvertes céramiques sont la conséquence d'une tension résultant de leur retrait différent. La *tressaillure* est la rupture de la surface de la couverte par des fentes nombreuses; celles-ci sont dues à la tension produite par un retrait de la pâte plus petit que celui de la couverte; *l'écaillage*, dans lequel la couverte se détache par éclats, arrachant souvent la couche superficielle de la pâte, est dû à la tension produite par un retrait de la couverte plus grand que celui de la pâte. Vogt ([5]) écrit sur le retrait de cette dernière : « Il semble possible de conclure que, lorsqu'une matière fusible entre dans la composition d'une pâte et qu'on atteint son point de fusion, l'action chimique qu'elle exerce sur les matières réfractaires avec lesquelles elle se trouve en contact, en change la nature, et qu'en même temps le coefficient de dilatation diminue. »

J'ai cherché, dans une modification des structures respectives de la couverte et de la pâte, le principe d'une méthode systématique permettant de réaliser les conditions d'accord d'une pâte et d'une couverte céramique.

Pour étudier, sur une pâte donnée, l'influence de la structure de l'émail, indépendamment de sa composition chimique, j'ai préparé, à partir de constituants fusibles, des couvertes dont la viscosité varie lentement en fonction de la température; j'ai constaté qu'une telle couverte, à une température T', quoique encore incomplètement fondue, constitue un revêtement céramique, sa structure restant alors hétérogène en raison des composés indissous. Cette couverte ne sera homogène et transparente que vers une température T'' qui, dans mes expériences, a été choisie suffisamment éloignée de T' pour qu'il soit possible d'étudier les propriétés de la couverte dans l'intervalle $T'T''$. Mais cet intervalle a été cependant choisi assez petit pour que, au contraire, la structure de la pâte puisse y être tenue pour constante. Dans ces conditions il est possible d'étudier l'accord de la pâte et de la couverte en fonction d'une seule variable, qui est la structure plus ou moins hétérogène de la couverte. Des expériences répétées montrent que les variations du retrait d'une couverte résultant d'une modification de sa structure sont, en général, suffisantes pour permettre de réaliser l'accord de la pâte et de la couverte, dans un intervalle de température étroit, sans modifier la composition de la pâte.

En outre, lorsqu'une couverte *tressaille* sur une terre donnée, toute modification de sa structure, qui entraîne, pour une même structure de la pâte, une plus grande hétérogénéité de cette couverte, tend à s'opposer à

([5]) *Bul. Soc. Encour.*, 5, 3, 1898, p. 1309.

l'apparition du *tressaillage*. Inversement, lorsqu'une couverte *écaille* sur une terre donnée, toute modification de sa structure, qui entraîne, pour une même structure de la pâte, une plus grande homogénéité de cette couverte, tend à s'opposer à l'apparition de l'*écaillage*.

En pratique la *tressaillure* est le défaut presque inhérent aux couvertes transparentes, alors que l'*écaillage* est celui qui correspond aux couvertes opaques. Suivant les cas, il est alors commode de créer une hétérogénéité dans la masse de la couverte par addition d'un composé qui s'y trouve pratiquement insoluble, ou d'accroître au contraire, son homogénéité par addition d'un fondant, qui joue un rôle de solvant vis-à-vis des autres constituants de la couverte. Dans ces conditions il est possible de réaliser l'accord de la pâte et de la couverte sans modifier la composition de la pâte et les autres données de la fabrication.

Si, cependant, on préfère agir sur la composition de la pâte, ou si, exceptionnellement, cette condition est nécessaire, il est facile cette fois de modifier le retrait de la pâte en fonction de sa composition, sans agir sur aucun autre facteur de la fabrication. A une même température de cuisson, toute addition d'un composé, jouant un rôle de solvant vis-à-vis des autres constituants de la pâte, aura maintenant pour effet d'accroître son retrait, et, par suite, de s'opposer au *tressaillage* de la couverte. Inversement, l'addition d'un composé difficilement attaquable par les constituants de la pâte diminuera son retrait, et par suite s'opposera à *l'écaillage* de la couverte; dans ce dernier cas, il sera préférable, pour diminuer le retrait de la pâte, de recourir à la pâte elle-même vitrifiée et broyée, plutôt qu'à la silice; la silice, en effet, suivant sa proportion et la composition de la pâte, est susceptible de jouer un rôle de fondant (accroissement du retrait de la pâte), ou de subsister à l'état de silice libre (diminution du retrait de la pâte); restant libre, elle laisse aussi la possibilité de variations brusques du retrait quand se produit, au refroidissement, une nouvelle variété de silice.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérie des phtaléine-oximes.*

Note de M. **Buu-Hoï**, présentée par M. Charles Mauguin.

On sait qu'un grand nombre de phtaléines réagissent en milieu alcalin sur l'hydroxylamine pour donner, avec élimination d'eau, des combinaisons colorées que P. Friedländer [1] considérait comme étant des quinone-

[1] *Ber. d. chem. Ges.*, 26, 1893, p. 172.

oximes (I). Cette hypothèse semblait se justifier par ce fait que, seules sont susceptibles de réagir les phtaléines qui donnent en milieu alcalin des formes quinoniques fortement colorées [2]. Richard Meyer et Kissin [3] proposèrent toutefois la formule (II), et Orndorff [4], la formule (III) généralement acceptée aujourd'hui.

(I). $C^6H^4 < \begin{matrix} C < \begin{matrix} C^6H^4OH \\ C^6H^4 = NOH \end{matrix} \\ CO^2H \end{matrix}$

(II). $C^6H^4 < \begin{matrix} C (C^6H^4OH)(C^6H^4OH) \\ C(=NOH) \end{matrix} > O$

(III). $C^6H^4 < \begin{matrix} C (C^6H^4OH)(C^6H^4OH) \\ CO \end{matrix} > NOH$

Mais aucun de ces savants n'avait jamais envisagé l'existence de transpositions moléculaires, comme le suggèrent les propriétés curieuses des oximes dérivées de phtaléines amphotères aminophénoliques dont j'ai entrepris l'étude.

Ces phtaléines, que j'ai obtenues, par condensation au moyen d'acide sulfurique, des acides *p*-dialcoylaminobenzoyl-*o*-benzoïques avec des phénols variés, réagissent aisément sur l'hydroxylamine en présence d'un excès de potasse caustique. L'oxime formée reste en solution à l'état de sel et, par acidification au moyen d'un très léger excès d'acide acétique, se précipite sous la forme d'une substance fortement colorée qui, par digestion avec l'alcool bouillant, se transpose en une forme stable de couleur beaucoup plus claire. Le plus souvent j'ai pu obtenir les deux isomères et comparer ainsi leurs propriétés.

Les formes labiles sont de couleur rouge ou orangée. Elles sont très solubles dans l'alcool, l'acétone, les solutions de carbonates alcalins. Leurs isomères stables sont jaunes et ne se dissolvent en général que dans les lessives caustiques. Les deux formes subissent l'hydrolyse par l'acide sulfurique dilué à chaud pour donner, d'une part l'acide dialcoylamino-benzoylbenzoïque et, d'autre part, le dérivé paraaminé du phénol dont on était parti. En raison de leur solubilité dans les solutions de carbonates alcalins, de leur couleur, des circonstances de leur formation, de leur instabilité, il est logique d'attribuer aux isomères labiles des structures quinone-oximes (IV). Leur hydrolyse conduit alors à une phénylhydroxyl-

---

(2) P. Friedländer et Stange, *Ber. d. chem. Ges.*, 26, 1893, p. 2258; Thiel et Diehl, *Sitzungsber. d. Ges. zur Beförderung der gesamten Naturw. zu Marburg*, 62, 1927, p. 533.

(3) *Ber d. chem. Ges.*, 42, 1910, p. 2828.

(4) Orndorff et Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 689; Orndorff et Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 1926.

amine (VI) qui subit secondairement la transposition classique en para-aminophénol (VII).

Le passage des formes labiles aux formes stables doit être interprété comme étant un remaniement intramoléculaire de ces *quinone-oximes* en 2-*oxyphtalimidines* (V) beaucoup moins colorées à priori. Il est alors permis de supposer que l'action de l'*hydroxylamine* sur les *phtaléines* en général conduit tout d'abord à la *quinone-oxime* correspondante, et que, si dans le cas de la *phénolphtaléine* par exemple, il n'a été isolé qu'une seule combinaison à laquelle il est convenu d'attribuer la formule d'une 2-*oxyphtalimidine* (III), c'est que la vitesse de transposition est trop grande, lors de la précipitation du produit, pour qu'on puisse saisir le terme *quinone-oxime* (I) intermédiaire.

$$C^6H^4 \begin{cases} C \begin{cases} PhN(Alcoyl)^2 \\ Ph'{=}NOH \end{cases} \\ CO^2H \end{cases} \quad (IV).$$

$$C^6H^4 \begin{cases} C \begin{cases} PhN(Alcoyl)^2 \\ Ph'OH \\ NOH \end{cases} \\ CO \end{cases} \quad (V).$$

$$Ph'NHOH \quad (VI). \quad \rightarrow \quad Ph' \begin{cases} NH^2_{(4)} \\ OH_{(1)} \end{cases} \quad (VII).$$

Partie expérimentale. — *Thymoldiméthylanilinephtaléine* (VIII), préparée par condensation de l'acide *p-diméthylaminobenzoyl*-o-*benzoïque* avec le *thymol*, F. 208°-209° (déc.); *oxime quinonique*, poudre orange se décomposant vers 160°; forme 2-*oxyphtalimidine*, cristaux jaune clair se décomposant à 215°-220°, les deux formes s'hydrolysant en 4-*aminothymol*, F. 178°-179°.

Thymoldiéthylanilinephtaléine, F. 218°; *oxime quinonique*, n'a pu être isolée à l'état pur, par suite de sa transposition rapide; *isomère*, cristaux jaune citron se décomposant à 190°-195°.

Carvacroldiméthylanilinephtaléine (IX), F. 170° (ramollissement préalable); *oxime quinonique*, rouge orangé, se décompose vers 155°; *isomère*, cristaux jaunes se décomposant à 190°-195°.

Résorcinediméthylanilinephtaléine (X), F. 175° (ramollissement préalable); *oxime quinonique* rouge brique, se décompose au-dessus de 140°; *isomère* ocre clair, F. 184° (déc.), également soluble dans le carbonate de soude, sans doute en raison de la présence de deux hydroxyles phénoliques.

(VIII)
$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CO \\ C \end{matrix} \rangle O \qquad (CH^3)^2NH^4C^6 - C - C^6H^2(OH)_4(CH^3)_2[CH(CH^3)^2]_5$$

(IX)
$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CO \\ C \end{matrix} \rangle O \qquad (CH^3)^2NH^4C^6 - C - C^6H^2(OH)_4(CH^3)_3(C^3H^7)_6$$

(X)
$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CO \\ C \end{matrix} \rangle O \qquad (CH^3)^2NH^4C^6 - C - C^6H^3(OH)^2_{(2-4)}$$

En résumé, il est montré : *a.* que les phtaléines aminées du type de celles étudiées ci-dessus se combinent à l'hydroxylamine, ce qui est une preuve qu'en milieu alcalin, elles prennent une structure quinonique; *b.* que les *oximes* ainsi obtenues existent sous deux formes dont l'isomérie semble pouvoir s'expliquer par une transposition moléculaire d'un type nouveau.

ZOOLOGIE. — *Faune mammalienne des îles littorales atlantiques.* Note [1] de M. **Henri Heim de Balsac**, présentée par M. Maurice Caullery.

Aucune étude, malgré son double intérêt faunistique et biogéographique, n'a été jusqu'à ce jour consacrée au peuplement mammalien des îles bordant le littoral atlantique français. Cette étude a été poursuivie par nos soins sur les Iles : Oléron, Ré, Yeu, Noirmoutier, Belle-Ile. Le peuplement mammalien de chacune d'elles présente un facies particulier. Toutefois, le caractère commun à ces îles, comme à tout milieu insulaire, est l'appauvrissement de la faune, réduite à quelques espèces, du fait des conditions biologiques et de la concurrence entre espèces qui ne peuvent coexister sur des surfaces restreintes.

Belle-Ile. — Située à 16^{km} de la presqu'île de Quiberon, elle en est séparée par des fonds d'une vingtaine de mètres. Le socle de schistes granitiques de Belle-Ile constitue un sous-sol imperméable et les eaux de précipitation entretiennent l'humidité constante du sol, condition favorable à trois Mammifères hygrophiles signalés plus loin : Taupe et deux formes spéciales de Campagnol et de Musaraigne. Les landes d'Ajoncs sont entrecoupées de vallées à ruisselets, pérennes pour la plupart, bordés de Saules et serpentant parmi des prairies naturelles. Ce milieu primitif convient au Campagnol et à la Musaraigne, du fait des espèces arborescentes et arbustives qui le composent. L'Homme est venu lui substituer en maints endroits des cultures et des boisements artificiels.

Les Mammifères autochtones, en dehors des Chéiroptères, sont : Lièvre, Lapin, Hérisson, deux Musaraignes (*Crocidura russula* et une forme spéciale le *Sorex minutus*), Taupe, une forme spéciale de Campagnol (*Clethrionomys glareolus*); Mulot. La présence d'une Belette nous a été signalée, mais nous n'avons pu obtenir ni voir de spécimen. La forme à laquelle pouvait appartenir le Lièvre autochtone ne saurait être précisée, du fait d'apports

[1] Séance du 9 septembre 1940.

récents du Continent par les soins des Sociétés de chasse. Le Lapin, le Hérisson, *Crocidura* et la Taupe ne diffèrent en rien des spécimens du Continent. La présence de ces espèces banales, peu difficiles quant aux conditions du milieu, se constate de même sur la plupart des îles océanes et anglo-normandes. Le Mulot s'apparente aux petites formes du groupe *sylvaticus*; il est toutefois d'une taille légèrement supérieure à celle des spécimens de la Bretagne continentale et mériterait peut-être de constituer une race spéciale.

Il est beaucoup plus remarquable de trouver dans l'île un Campagnol, du genre *Clethrionomys* essentiellement inféodé aux milieux forestiers. On en connaît toutefois des représentants à Jersey, à l'île Skomer (mer d'Irlande) et dans certaines Hébrides, où le milieu forestier est réduit ou inexistant. Tandis qu'il s'agit là de formes de grande taille, voire même géantes, à Belle-Ile au contraire, nous trouvons un animal à dimensions normales, qui s'apparente au groupe *glareolus*. Il constitue toutefois une forme spéciale, *Clethrionomys glareolus insulæ-bellæ*, nov. sp., caractérisée par rapport à *glareolus* du continent par une pigmentation mélanique du tégument et des phanères, ainsi que par des dimensions supérieures de la queue et du pied.

La présence d'un représentant de *Sorex minutus* est remarquable, elle aussi. L'espèce, quoique très largement répandue en Asie et en Europe, est toujours d'une faible densité par rapport à son congénère *Sorex europæus*. On n'en connaissait jusqu'ici aucun représentant insulaire, tant dans la Manche que dans l'Atlantique. Il s'agit au surplus d'une forme spéciale, *Sorex minutus insulæ-bellæ*, nov. sp., caractérisée par rapport à *minutus* par une pigmentation rouge plus accentuée de la denture, ainsi que par des dimensions supérieures de la queue et du pied. Le fait est d'autant plus curieux que *Sorex minutus*, dans son immense aire de répartition, ne varie pour ainsi dire pas. La variation de sa forme insulaire se réalise dans le même sens que celle du Campagnol, quant aux dimensions de la queue et du pied, ce qui autorise à noter une variation parallèle chez le Rongeur et chez l'Insectivore.

La faunule mammalienne de Belle-Ile apparaît comme une faune résiduelle de la faune continentale bretonne, mais d'origine assez récente. Contrairement à ce qui a été établi pour Jersey et Guernesey, Belle-Ile ne renferme aucune relicte de la période pléistocène. La présence de deux formes spéciales : Campagnol et Musaraigne, non encore décrites, apporte une contribution nouvelle à la faune mammalogique française. La diffé-

renciation de ces formes à partir de souches continentales rentre dans la loi de ségrégation jouant sur les périmètres insulaires.

GÉNÉTIQUE. — *Le dimorphisme sexuel chez* Gryllus **campestris** *L.*, Gr. bimaculatus *de Geer et leurs hybrides réciproques*, ♀ *C* × ♂ *B et* ♀ *B* × ♂ *C*. Note de Mlle **Germaine Cousin**, présentée par M. Maurice Caullery.

Le dimorphisme sexuel est bien apparent chez les Gryllides, puisqu'il se traduit chez le mâle par des élytres différenciés en appareils stridulants et, chez la femelle, par la présence d'un oviscapte, organe de ponte. Mais l'étude biométrique des Grillons des deux sexes montre que les proportions du corps sont, elles aussi, très différentes entre les ♂ et les ♀. Ce dimorphisme structural se manifeste : 1° par des différences de grandeurs relatives de certains caractères métriques, et 2° par des divergences de leurs potentialités de développement, qui se traduisent par l'inégalité de leurs coefficients de variabilité différentielle, ou relative [1].

Les rapports (♂ : ♀), (I) entre les grandeurs des mêmes caractères chez les mâles et les femelles, et (II) entre leurs coefficients de variabilité différentielle, sont calculés pour 1499 Grillons et représentés, multipliés par 100, sur le diagramme ci-dessous.

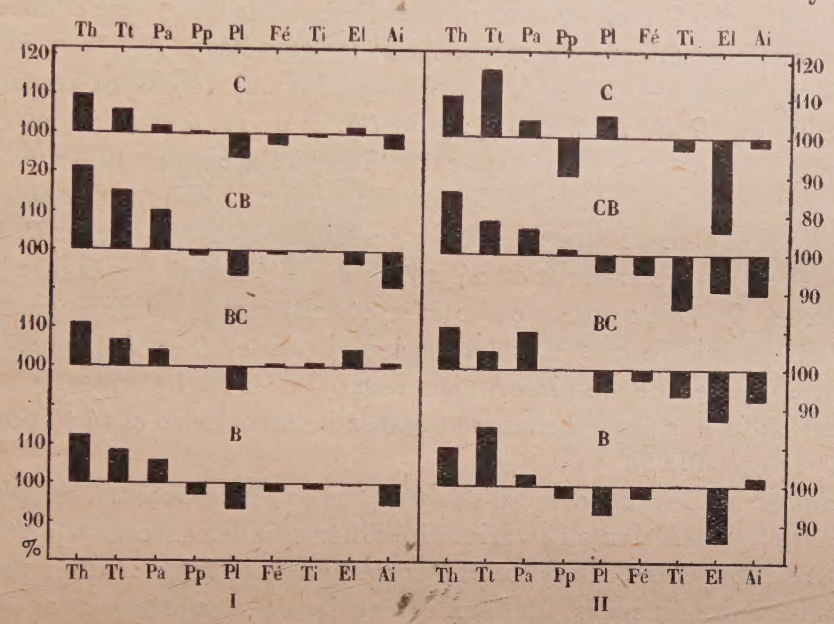
En abscisses sont portés 9 caractères : *Th*, *Tt*, hauteur et largeur de la tête; *Pa*, *Pp*, *Pl*, largeurs antérieure et postérieure, puis longueur du pronotum; *Ai*, *El*, longueurs des ailes et des élytres; *Fé*, *Ti*, longueurs des fémurs et tibias postérieurs; *Ta*, longueur de la tarière. Les ordonnées au-dessus de 100 relèvent des caractères ou des coefficients dont les valeurs sont plus grandes chez les ♂ que chez les ♀ et, inversement, les ordonnées au-dessous de 100 indiquent des valeurs des caractères ou coefficients plus élevés chez les ♀ que chez les ♂. La hauteur des ordonnées représente la grandeur % de cette prédominance.

I. Les données numériques relatives aux *caractères métriques* montrent que le dimorphisme sexuel offre une grande similitude chez les espèces *C* et *B*. Les plus grandes différences d'un sexe à l'autre portent surtout sur cinq caractères : *Th*, *Tt* et *Pa*, qui sont plus grands chez les ♂ que chez les ♀, alors que *Pl* et *Ai* sont plus grands chez les ♀ que chez les ♂. Chez l'espèce *C*, pour des tailles sensiblement égales entre individus des deux sexes, on constate que les caractères *Th*, *Tt* et *Pa* sont respectivement de 10, 5 et 2 % plus grands, et que *Pl* et *Ai* sont, au contraire, de 6 et 4 % plus petits chez les ♂ que chez les ♀. Chez l'espèce *B*, le dimorphisme

[1] *Comptes rendus*, **210**, 1940, p. 635 et 707; **211**, 1940, p. 113 et 141.

sexuel est légèrement plus prononcé, que chez l'espèce *C*, puisque les trois caractères antérieurs *Th*, *Tt*, *Pa* sont de 12, 8 et 6 % plus grands, et que les deux caractères *Pl* et *Ai* sont de 7 et 6 % plus petits chez les ♂ que chez les ♀.

Ces mêmes caractères demeurent des variants sexuels chez les hybrides,



mais, à taille sensiblement égale, l'amplitude du dimorphisme est beaucoup plus grande chez l'hybride *CB* que chez les espèces parentes *C* et *B*. Ainsi, *Th*, *Tt* et *Pa* sont respectivement de 21, 15 et 10 % plus grands et *Pl* et *Ai* de 7 et 10 % plus petits chez les ♂ que chez les ♀. Quant à l'hybride réciproque *BC*, son dimorphisme sexuel est intermédiaire entre les grandeurs du dimorphisme sexuel de *C* et de *B* : soit des valeurs de 11,6 et 4 % plus grandes pour *Th*, *Tt* et *Pa*, et de 6 % plus petites pour *Pl*, chez les ♂ que chez les ♀. Par contre, les ailes de cet hybride sont semblables dans les deux sexes. Les deux catégories d'hybrides se distinguent encore par une autre particularité : alors que *C* et *B* ne présentent pas de dimorphisme sexuel pour la longueur des élytres, *CB* et *BC* sont légèrement dimorphiques pour ce caractère, mais leur dimorphisme est en sens inverse. Par rapport aux ♀, *El* est environ de 4 % plus grand chez les ♂ *BC* et de 4 % plus petit chez les ♂ *CB*.

II. Les données relatives aux *coefficients de variabilité différentielle* montrent que, d'un sexe à l'autre, certains organes présentent plus ou moins de possibilités de développement relatif des caractères allométriques.

Dans l'ensemble, on constate que, chez les espèces parentes, les ♂ ont des coefficients plus élevés que les ♀ pour les variants sexuels et, parmi ceux-ci, les caractères de la tête, et spécialement *Tt*, sont fortement dimorphiques : *Tt* avec 16 % environ et *Th* avec 10 % en faveur des ♂.

Chez les hybrides *CB* et *BC* les rapports des coefficients de variabilité différentielle ♂ : ♀ sont également plus élevés chez les ♂ que chez les ♀, pour la partie antérieure du corps. Ainsi les caractères *Th*, *Tt* et *Pa* ont, chez les ♂, des potentialités de développement qui dépassent respectivement celles des ♀ de 16, 8 et 6 %, pour *CB*, et de 11, 4 et 10 %, pour *BC*. Les coefficients de tous les autres caractères (à l'exception toutefois de *Pl* chez *C*) sont plus élevés chez les ♀. La plus grande différence de potentialité de développement entre les sexes revient aux élytres : chez *C*, *B*, *CB* et *BC*, elle est respectivement de 24, 14, 10 et 13 % moins élevés chez les ♂ que chez les ♀. Deux autres caractères, *Ai* et *Ti*, qui se différencient fort peu d'un sexe à l'autre chez les espèces parentes *C* et *B*, tendent, au contraire, à accentuer le dimorphisme sexuel chez les hybrides. En effet, les écarts en faveur des femelles sont respectivement de 10 et 14 % pour *CB* et de 8 et 7 % pour *BC*.

En comparant les rapports : d'une part, entre les caractères, et, d'autre part, entre les coefficients de variabilité différentielle, on constate 1° qu'il y a corrélation entre ces deux catégories de rapports; 2° que, pour la partie antérieure du corps, les deux catégories de rapports sont au-dessus de 100, donc en faveur des ♂ et, inversement, au-dessous de 100, donc en faveur des ♀, pour divers appendices. Ainsi, chez les grands individus, les différences s'amplifient entre ♂ et ♀, les premiers, développant une tête relativement de plus en plus grosse, les secondes des pattes, ailes et élytres de plus en plus longs. Donc, avec l'augmentation de la taille, le dimorphisme sexuel s'accentue, comme on a vu précédemment s'accentuer, dans le même sens, le dimorphisme interspécifique. On peut en conclure que, lorsque l'évolution de deux espèces voisines porte sur l'accroissement des proportions, ce qui est une règle habituelle, on doit constater, non seulement une divergence progressive des deux souches, mais encore une accentuation progressive du dimorphisme des variants sexuels chez ces deux espèces, ainsi que chez leurs hybrides.

La séance est levée à 15^{h}20^{m}.

A. Lx.